

JP-53-106751-A

Application No. 59-22739

Filing Date Feb. 28, 1978

Priority March 1, 1977

DE, P2708790.7

Publication No. JP-53-106751-A

Publication Date September 18, 1978

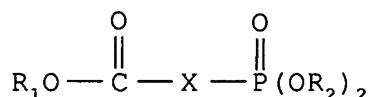
Applicant ACZO N.V

Title Linear Homo- or C-polyester

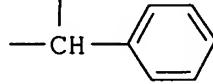
Composition, Method thereof and Method
of Producing Chemical Fibers

Scope of Claim for Patent

1. A linear homo- or co-polyester composition comprising a linear homo- or co-polyester produced from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types dihydroxy compounds and a thermal stabilizer, wherein the thermal stabilizer comprises a phosphonate represented by the general formula:



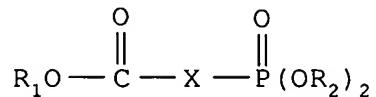
wherein R₁ and R₂ are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents —CH₂— or  in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 pm of the amount of the polyester, in a liberated form or in a chemically bonded form.

2. The linear homo- or co-polyester composition as claimed in claim 1, wherein the amount in terms of phosphorous of the thermal stabilizer corresponds to 30 to 150 ppm of the amount of the polyester.

3. A method of producing a linear homo- or co-polyester composition comprising producing a composition containing a linear homo- or co-polyester from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types of dihydroxy compounds by reacting one or more types of saturated aliphatic, aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids or ester-forming derivatives thereof with one or more types of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or araliphatic dihydroxy compounds in the presence of a transesterification catalyst; and polycondensing the resultant bisester in the presence of a polycondensation catalyst and a thermal stabilizer,

wherein for the thermal stabilizer, a phosphonate represented by the general formula:



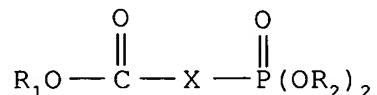
wherein R_1 and R_2 are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents $—\text{CH}_2—$ or $—\text{CH}—\text{C}_6\text{H}_4—$, is employed.

4. The method of producing a linear homo- or co-polyester composition as claimed in claim 3, wherein the thermal stabilizer is employed in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 ppm of the amount of the polyester.

5. The method of producing a chemical fiber from a linear homo- or co-polyester composition produced from one or more types of dicarboxylic acids and one or more types of dihydroxy compounds,

in which the linear homo- or co-polyester composition comprising, as a thermal stabilizer, a phosphonate represented by the general formula:



wherein R₁ and R₂ are the same as or different from each other and represents an alkyl group having 1 to 4 carbon

atoms, and X represents —CH₂— or —CH— in an amount, in terms of phosphorus, corresponding to 10 to 400 ppm of the amount of the polyester, in a liberated form and/or in a chemically bonded form, is employed.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—106751

⑩Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	序内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)9月18日
C 08 L 67/02		25(1) D 32	7438—48	
C 08 G 63/68		25(1) A 231.61	7144—48	発明の数 3
C 08 G 63/76		42 D 12	7445—47	審査請求 未請求
C 08 K 5/52	CAB	26(5) D 122.9	6474—45	
D 01 F 6/62		26(5) D 101.11	6474—45	(全 8 頁)

④線状ホモ・またはコポリエステル組成物、その製造法、および化学繊維の製造法

②特 願 昭53—22739

②出 願 昭53(1978)2月28日

優先権主張 ③1977年3月1日③西ドイツ国
(DE)③P 2708790.7

⑦發明者 ヨツヘン・コヴァリク
ドイツ連邦共和国ハインスベル

ク・ビルケンヴェーク10

⑦發明者 アレクサンダー・プラントナー
ドイツ連邦共和国ハインスベル
ク・ウルメンシュトラーゼ7

⑦出願人 アクゾ・エヌ・ヴェー
オランダ国アルンヘム・イッセルラーン82

⑧代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

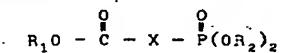
明細書

1 発明の名称

線状ホモーまたはコポリエステル組成物、その製造法、および化学繊維の製造法

2 特許請求の範囲

1. 1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモーまたはコポリエステルの組成物において、熱安定剤として、一般式：

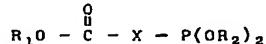


[式中、R₁およびR₂は同じかまたは異なるついてよくかつ炭素原子数1～4を有するアルキル基を表わし、かつXは、-CH₂-または

-CH-を表わす]のホスホホネートを、ポリエステルに対し構10～400 ppmに相応する量で、遊離せるおよび/または化学的に結合せる形で含有することを特徴とする線状ホモーまたはコポリエステル組成物

2. 热安定剤の量が、ポリエステルに対し構30～150 ppmに相応することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の線状ホモーまたはコポリエステル組成物

3. 1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモーまたはコポリエステルの組成物を、1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体と、1種またはそれ以上の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在において反応させ、引続きビスエステルを、重結合触媒および熱安定剤の存在において重結合させることにより製造するに当り、熱安定剤として、一般式：



[式中、R₁およびR₂は同じかまたは異なるついてよくかつ炭素原子数1～4を有するアル

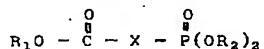
特開昭53-106751(2)

ポリエステルに対し構10～400 ppmに相応する量で、遊離のおよび/または化学的に結合せる形で含有する線状ホモーまたはコボリエステル組成物を使用することを特徴とする化学繊維の製造法

キル基を表わし、かつXは-CH₂-または
-CH-を表わす]のホスホネートを使用することを特徴とする線状ホモーまたはコボリエステル組成物の製造法

4. 熱安定剤を、ポリエステルに対し構10～400 ppmに相応する量で使用することを特徴とする、特許請求の範囲第3項記載の線状ホモーまたはコボリエステル組成物の製造法

5. 1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモーまたはコボリエステルの組成物から化学繊維を製造するに当り、熱安定剤として、一般式：



[式中、R₁およびR₂は同じかまたは異なるついてよくかつ炭素原子数1～4を有するアルキル基を表わし、かつXは-CH₂-または-CH-を表わす]のホスホネートを、

合物の変色を阻止する能力があるが、しかしながらこれらは、常用のエステル交換触媒と自動的に粗分散性の沈殿を生じ、これが重縮合体のためのフィルタ装置を開塞するという大きい欠点を有する。

西ドイツ国特許公開公報第1520534号からは、特定のホスホネートを使用することにより、重縮合体の変色も、またエステル交換触媒および熱安定剤より成る離溶性の反応生成物の沈殿をも低減することが公知である。この場合ホスフエートは、以下の生成物が挙げられる：

(a) 一般式：



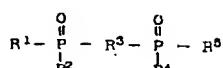
[式中、基R¹、R²またはR³の1つが、アルキル基、ハログンアルキル基、ヒドロキシルアルキル基、アリール基、アリールオキシ基またはアルケニル基であるとともに、他の基が、アルコキシ基、ハログンアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基である]の化合物；

3 発明の詳細を説明

線状ポリエステルを製造するための常法によれば、差当り第1の操作工程で、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステル、例えばテレフタル酸ジメチルエステルを2価のヒドロキシル化合物、例えばエチレングリコールで、エステル交換触媒の存在において相応するビスクリコールにエステル交換し、その後に第2の操作工程で、該ビスクリコールを、重縮合触媒および、熱安定剤としての構成物の添加下に重縮合させる。熱安定剤が有する課題は、重縮合中の重縮合混合物の変色を阻止することである。久しく使用された、例えば撃酸、撃酸アンモニウムまたは、亜撃酸トリエチルとグリコールより成る反応生成物のような構成物は、十分に重縮

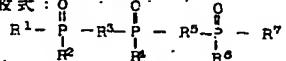
ルコキシ基、ヒドロキシーポリオキシアルキレン基、アリール基、アルケニル基またはアリールオキシ基である]の化合物；

(b) 一般式：



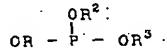
[式中、R³は2価の有機基であり、かつ基R¹、R²もしくはR⁴、R⁵のそれぞれの群の少くとも1方の基が、アルキル基、ハログンアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アルケニル基、ハログンアルケニル基、ヒドロキシアルケニル基またはアリールオキシ基であるとともに、他の基が、アルコキシ基、ハログンアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アルケニル基、ハログンアルケニル基またはヒドロキシアルケニル基である]の化合物；

(c) 一般式：

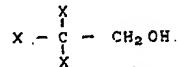


[式中、R³およびR⁵は2価の有機基であり、かつ(I) R¹、R²、(II) R⁴または(III) R⁶、R⁷のそれぞれの群の少なくとも一方の基が、アルキル基、ハログンアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールオキシ基またはアルケニル基であるとともに、他の基が、アルコキシ基、ハログンアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはアルケニル基である]の化合物；

(d) 一般式：

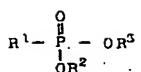


[式中、R¹、R²およびR³は炭素原子数1～5を有するアルキル基を表わす]の亜磷酸アルキルと、一般式：



[式中Xはハログン原子または水素原子を表わす]の化合物とを反応させることにより得られた生成物；

(e) 一般式：



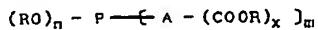
[式中基R¹、R²およびR³はアルキル基を表わす]のアルキルホスホネートと、1分子中の炭素原子数2～10を有するポリメチレンクリコールとを反応させることにより得られた生成物。

有利なホスホネートの例は以下の通りである：ビスー[2-ブロムエチル-(ブエニル)]エチレンジホスホネート、ビスー(ヒドロキシ-ボリオキシエチレン)-ビドロキシエチルホスホネート、トリエチルホスフアイトおよび2-クロルエタノールの反応生成物、トリエチルホスフアイトおよび2-ブロムエタノールの反応生成物およびビスー[(2-クロルエチル)-1-(2-クロルエチル)-2-クロルエチルホスホネート[-エチルホスホネート]-エチルホスホネート。

しかしながら、これら公知の方法により使用

されるべきホスホネートは、重総合体の変色をただある程度まで減少させることが可能である。得られた重総合体は、白色度への要求がわずかであるフィルムの製造に使用されることができるが、これに対し、著しく大きい白色度が要求される化学繊維を製造するには不適当である。

西ドイツ特許明細書第1520079号からは、高分子ポリメチレンテレフタレートを、テレフタル酸のジアルキルエステルからグリコールでアルカリ土金属化合物の存在においてエステル交換することにより製造する場合、重総合を、重総合触触および、一般式：



[式中、Aは詳細に限定されない芳香族、脂環式またはヘテロ環式の、しかしながら有利に芳香族基、Rは水素またはアルキル、xおよびn=Iまたは2およびn=3-nを表わす]のカルボキシル基を含有するホスファイン酸またはホ

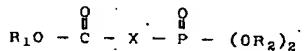
スホン酸の存在において実施することもすでに公知である。焼化合物の課題は、ポリエステルコンパウンド中で析出する傾向があるアルカリ土金属を、ポリエステルに可溶な焼化合物塩の形で結合させることである。有利に、2つのカルボキシル基(x=2)を有する化合物が使用され、その結果生じた塩が完全にポリマー連鎖中へ組込まれることができる。この公知の方法において、アルカリ土金属を含有するエステル交換触媒は、アルカリ土金属最低0.1モルペーセントに相応する量で使用される。焼化合物は少くとも、アルカリ土金属塩をホスファイン酸ないしはホスホン酸の所望の塩へ変えるのに必要である量で使用されるので、それに応じてp-カルボキシルベンゾール酸の場合、ポリエステルに対し例えば1050 ppmの多量を要する。これに反し本発明の場合、安定剤が、同じくポリエステルに対し10～400 ppm、有利に30～150 ppmにすぎない量で使用される。さらに、p-カルボキシベンゾール-ホスホン酸

特開昭53-106751(4)

ckaufbaustest) が不良であり、すなわちこれが、顕料、例えば二酸化チタン、およびエステル交換触媒の不良な分配を示す。

本発明の課題は、前述の欠点を有せざかつ、それを使用して大きい白色度を有する線状ポリエスチルを、前述の作業障害を受けずに製造することを可能にする新規な構成化合物を熱安定剤として使用することである。

本発明は、1種またはそれ以上のジカルボン酸および1種またはそれ以上のジヒドロキシ化合物より成る線状のホモ-またはコポリエスチルの組成物において、熱安定剤として、一般式



[式中、 R_1 および R_2 は同じかまたは異なつていてよくかつ炭素原子数1~4を有するアルキル基を表わし、かつXは $-\text{CH}_2-$ または $-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}-$ を表わす]のホスホネートを、ポリエスチルに對し10~400 ppmに相応する量で、遊離

の使用下に製造されたポリエスチルは混潤している。

さらに特開昭49-125494号公報からは、カルバルコキシエタンホスホン酸エステル、例えば、ジメチル-2-カルボメトキシジエチル-2-カルボエトキシー、ジプロピル-2-カルボブロボキシーおよびジブチル-2-カルボブロトキシエチルホスホネートをポリエスチル用の熱安定剤として使用することが公知である。前述の化合物は、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物を磷酸化合物にミカエル付加させることにより得られかつ、この場合周知のように可逆反応が存在するので、再び出発物質へ分解することがある。分解生成物はポリマー特性に不利に作用し、なかんずくこれがポリエスチルの好ましくない黄変を生じさせる。このことは、類縁のプロパン- α およびブタンホスホン酸誘導体にも該当する。さらに、エタン、プロパン- α およびブタンホスホン酸誘導体の使用下に製造されたポリエスチルは、圧力増大試験(Draw-

せるおよび/または化学的に結合せる形で含有することを特徴とする線状ホモ-またはコポリエスチル組成物に関する。

ポリエスチルは、ホモポリエスチルもまたコポリエスチルをも包含し、なかんずく酸成分中の炭素原子数2~20およびジヒドロキシ成分中の炭素原子数2~15を有するものである。このようなポリエスチルの例は、以下に記載せる1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のジカルボン酸もしくはそれらのエスチル形成性誘導体、および1種またはそれ以上の2価の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のアルコールもしくはビスフェノールの使用下に得ることができるものである：ジカルボン酸およびその誘導体の例は、アジビン酸、ビメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバチン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アルキル置換またはハロゲン化テレブタルーおよびイソフタル酸、ニトロテレ

フル酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルアルキレンジカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,7-ジカルボン酸、ナフタリン-1,5-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸およびシクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸である。

このホモ-およびコポリエスチルを製造するのに適当な代表的なジオールないしはフェノールは：エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカジオール、1,2-ブロバンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブロバンジオール、2,2,4-トリメチルヘキサンジオール、 p -キレンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよ

びビスフェノールAである。さらにポリエステルは、ガラス繊維、アスペストー、カーボン、およびグラファイト繊維を使用し補強された一般的の製品をも包含する。

本発明により使用されるべき安定剤の例は、以下のホスホン酸：

カルボメトキシメタンホスホン酸

カルボエトキシメタンホスホン酸

カルボプロポキシメタンホスホン酸

カルボブロキシメタンホスホン酸

カルボメトキシホスホノーフエニル酢酸

カルボエトキシホスホノーフエニル酢酸

カルボプロポキシホスホノーフエニル酢酸

カルボブロキシホスホノーフエニル酢酸

のジメチル-, ジエチル-, ジプロピル-およびジブチルエステルである。

本発明により熱安定剤として使用されるべきホスホン酸ジアルキルエステルは容易に得られる化合物であり、これらは、シュツツガルト在 Georg-Thieme Verlag 発行のホウベン-ヴェ

イル著「有機化学の方法」(Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie) 第3版(1963年)Ⅺ/1巻、423頁以下から公知の方法により、ホスホン酸ジハログニド、ホスホン酸エステルハログニド、オルトホスホン酸テトラハログニドから、亜燐酸のエステルからまたはホスホン酸ジエステルハログニドから合成されることが出来る。有利に、これら化合物の工業的製造は、それぞれアルキル基中の炭素原子数1~4を有する、亜燐酸のアルキルエステル、例えば、亜燐酸のジメチル-, ジエチル-, ジプロピル-, ジブチル-またはジイソブチルエステル、および、モノクロル酢酸、ヨークロルプロピオノ酸、ヨークロル酪酸、クロル琥珀酸、ヨークロルバレリアン酸またはフェニルクロル酢酸のエステルから、ミカエリス-アルブシブ(Michaelis-Arbusovsche)の反応および類縁の反応、なかんずくミカエリス-ベッカー反応(Michaelis-Becker-Reaktion.)により亜燐酸ジエステルおよび前述のハログンカ

ルボン酸エステルから行なわれる(ホウベン-ヴェイル、前記引用箇所の460頁)。さらに、本発明により使用されるべきホスホン酸ジアルキルエステルの製造および特性に関し、以下の専門の文献を引用する。

a) ミカエリス-ベッカー反応について：

M. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc. 68, 1103 (1946); A.J. Speziale, J. Org. Chem. 23, 1883 (1958); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924) und 59, 1119 (1928); B. Arbusov, C. A. 42, 6315 (1948) und 45, 7002 (1951)。

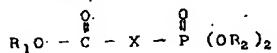
b) ミカエリス-アルブシブ反応について：

H. W. Coover, J. Am. Chem. Soc. 79, 1963 (1957); P. Nylen, B. 57, 1023 (1924); B. Arbusov, C. A. 1914, I, 2156 und B. 60, 291 (1927); G. Kamei, C. A. 45, 542 (1951); P. Ackermann, J. Am. Chem. Soc. 79, 6524 (1957)。

組成物
本発明によるポリエステルは、ホスホン酸エステルを、ポリエステルに対し約10~400 ppm、有利に30~150 ppmに相応する、熱安定剤に常用の量で含有する。これらは、遊離せるおよび/または化学的に結合せる形でポリエステル中に分配されるが、その場合化学的に結合せる形が優れていると思われる。なかんずくこのことは、ホスホネートの分子量がポリエステル構造単位に相応する場合が該当する。

本発明によるポリエステル組成物において、熱安定剤がポリニステル分子へ化学的に結合されているので、大部分のエステル交換触媒も化学的にポリエステル分子へ結合され、その結果エステル交換触媒の析出はもはや生じ得ない。熱安定剤およびエステル交換触媒の化学的な投錠は、本発明によるポリエステルを加工する場合紡糸ノズルのスクリーンに著量の沈殿物が見出されずかつ、チップを長時間抽出した後でさえその組成の変動が起きなかつたという事実が証明する。

本発明のもう1つの目的は、1種またはそれ以上の飽和脂肪族、芳香族または脂環式のシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、1種またはそれ以上の脂肪族、脂環式、芳香族またはアル脂肪族のジヒドロキシ化合物とをエステル交換触媒の存在において反応させ、かつ引続き該ビスエステルを重結合触媒および熱安定剤の存在において重結合させることにより、線状のホモ-またはコポリエステルの組成物を製造する方法に関する。該方法は、熱安定剤として、一般式：



[式中、R₁およびR₂は同じかまたは異なるてよくかつ炭素原子数1～4を有するアルキル基を表わし、かつXは-CH₂-または-CH-を表わす]のホスホネートを使用することを特徴とする。有利に熱安定剤は、ポリエステルに対し構10～400 ppm、なかんずく構30～150 ppmに相応する量で使用される。

本発明による線状ポリエステル組成物は、シート、フィルム、板、射出成形品等のような常用の成形体に加工されることができる。殊に有利に、これは繊維を製造するために使用されることができる。従つて本発明のもう1つの目的は、該ポリエステルを繊維の製造に使用することである。この場合、なかんずくテレフタル酸のポリエステル、殊にポリエチレンテレフタレートより成る繊維が挙げられる。

本発明により使用されるべき熱安定剤は、一連の有用な特性を特徴とする。これは大きい熱安定性を有し、従つて分解反応する傾向がない。さらにこれはわずかな揮発性を特徴とし、その結果、化学的に結合せざる成分もポリエステル中の大きい保有性を有する。化学的にこれらは同じであり、従つて操作技術的に簡単に取扱うことができる。非イオン性化合物が挙げられるので、これらは二酸化チタンおよび他のポリエステル添加物に対し不活性であり、さらに非腐食性である。しかしながら本発明による熱安

エステル交換-および重結合触媒としては、常用の化合物ないしは混合物が使用される。適当なエステル交換触媒は、酢酸マンガン、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムおよび酢酸ジルコニウムである。適当な重結合触媒の例は、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタノメチレートおよび他の常用のチタン触媒である。有利にエステル交換触媒として、酢酸亜鉛、酢酸マンガンおよびこれら2つの混合物、および重結合触媒として、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウムまたはこれら2つの混合物が使用される。使用すべきエステル交換-および重結合触媒の量は、一般に、ポリエステルに対し50～400 ppmの範囲内である。

重結合は、常用の圧力-、温度-および他の操作条件下に実施される。従つて本発明による熱安定剤の使用は、常用の操作条件および常用のエステル交換-および重結合装置を変更する必要がない。

定剤の主な利点は、これが、フィルタ装置中でのおよびノズルへの沈殿を阻止することであり、その結果著しく長いノズル寿命が得られる。さらに、本発明によるホスホン酸塩を含有するポリエステルは、正の可視特性（大きい拡散反射率）を特徴とする。前述の利点は、磷酸および五酸化磷およびエチレンクリコールより成る反応生成物のような公知の酸性熱安定剤を使用した場合には得られない。

以下に本発明を実施例につき詳説する。

例

ジメチルテレフタレートおよびエチレンクリコールを、モル比1:2.1で150℃で相互に混合した。その後に1種ないしは複数のエステル交換触媒を添加し、かつ徐々に温度を高めることによりエステル交換反応を開始した。引続き1.5時間経過する内に、温度を徐々に220℃に高めた。その後にエステル交換を完結させた。次いで、連続的な温度上昇下に過剰量のグリコールを溜去した。235℃で、本発明によ

り使用すべきホスホホート熱安定剤を添加し、かつ240°CでTiO₂分散液を添加した。250°Cで、重結合触媒Sb₂O₃およびGeO₂の添加を行なつた。290°Cへの温度上昇および真空度増大(最終真空度0.66mバール)下に、重結合を約2.5時間後に完結させた。その後に融液を、押出し、冷却しあつ破碎した。

以下の表中に、使用せる触媒、そのジメチルテレフタレート(DMT)に対する量、使用せる熱安定剤、そのDMTに対する量、並びに得られた重結合体の若干の特性をまとめた。比較するため、例1, 2, 4, 12, 13および14中で、トリエチルホスフエートおよびエチレングリコールより成る反応生成物(OPA)、遊離の磷酸ないしは西ドイツ国特許公開公報第1520534号によるヒドロキシメチルホスホン酸ジエチルエステル、特開昭49-125494号によるメトキシエタン-ホスホン酸ジメチルエステルないしは同族の化合物であるメトキシプロパンおよびメトキシブタン-ホスホン酸

ジメチルエステルを使用した。

表中で、以下の略記号を使用した。

DMT	ジメチルテレフタレート
LV	溶液粘度(クレゾール中で測定)
DEG	ジエチレングリコールエーテル含分
RO	拡散反射率
OPA	トリエチルホスフエートおよびエチレングリコールより成る反応生成物
PBE	カルボエトキシメタン-ホスホン酸ジエチルエステル
HPE	ヒドロキシメチレン-ホスホン酸ジエチルエステル
MEPM	メトキシエタン-ホスホン酸ジメチルエステル
MPPM	メトキシブタン-ホスホン酸ジメチルエステル
MBPM	メトキシブタン-ホスホン酸ジメチルエステル
CEPP	カルボエトキシ-ホスホノフェニル酢酸

例	エスチル交換しない しは重結合触媒 (DMT,DHTに対する)	熱安定剤 (DMT,DHTに対する)	熱安定剤 (DMT,DHTに対する)	LV	DSE	RO	COOH (mg/mg)	圧力増大試験 (分)
1	Zn(Ac) ₂ ·4H ₂ O:150 Sb ₂ O ₃ :250 GeO ₂ :100	0.1% A	50	1.633	1.1	83	34	153
2	"	1.5% A	50	1.641	1.3	80	36	95
3	"	PEB	50	1.640	1.0	83	32	380
4	"	HPE	50	1.639	1.1	78	35	207
5	"	CPE	50	1.645	—	81	—	261
6	Zn(Ac) ₂ ·4H ₂ O:300 Sb ₂ O ₃ :400	PBE	50	1.638	0.7	75	32	365
7	Zn(Ac) ₂ ·4H ₂ O:300 GeO ₂ :300	PBE	50	1.639	1.3	83	36	253

例	エスチル交換しない しは重結合触媒 (DMT,DHTに対する)	熱安定剤 (DMT,DHTに対する)	LV	DSE	RO	COOH (mg/mg)	圧力増大試験 (分)
8	Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O:100 Wn(Ac) ₂ ·4H ₂ O:150 Sb ₂ O ₃ :250 GeO ₂ :100	PEK	10	1.637	—	81	270
9	"	PHE	30	1.635	—	82	266
10	"	PBS	50	1.640	—	63	280
11	"	PBK	100	1.639	—	83	370
12.	Zn(Ac) ₂ ·4H ₂ O:150 Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O:100 GeO ₂ :250 GeO ₂ :100	MAMW	50	1.639	1.1	82	266
13	"	MAMW	50	1.643	1.3	81	195
14	"	MAMW	50	1.635	1.0	82	178

圧力増大試験 (Druckaufbaustest) は、 TiO_2 およびエステル交換触媒の分配の基準であり、従つてポリマー品位および加工のための指標である。これは 29.0 度で、100 バールだけの圧力増大を得るために必要である時間 (分) を測定するようにして実施する (W. ゲイ (Dey), クンストシュトゥフエ誌 (Kunststoffe) 第 66 卷 (1976 年), 第 329 ~ 335 頁参照)。

融液を、150 g/分の搬送速度で所定のスクリーン装置 (通路長さ 1.7 μ を有する外装スクリーン 1 個; 16800 メッシュ/cm² を有する微細スクリーン 1 個、2500 メッシュ/cm² を有する中間スクリーン 1 個、および 625 メッシュ/cm² を有する粗大スクリーン 3 個) を経て圧搾し、圧力増加を記録する。

溶液粘度 (LV) の測定を、ポリエステルのメタクリレート中 1% 溶液で行なつた。測定は、流過式粘度計 (ウベローデ型) を使用し 25°C / 相対湿度 60% で実施した。

他の重要な品質特性として、電気式拡散反射光度計を使用し、得られたポリエステル試料の拡散反射率、特殊には黄色度を測定した。拡散反射率は試料から反射せる光量であり、(粗面化せる酸化マグネシウムの) 高白色面から反射される光量のパーセンテージとして表わされる。黄色度を測定するため、差当りそれぞれフィルタ RI 62, R 46 および R 57 の使用下に試料の平均拡散反射率を測定し、その後に黄色度の大きさとして、値:

RI 62 - R 46

R 5.7

が得られた。本発明による方法により得られるポリエステルは、0.14 ~ 0.15 にすぎない範囲内のわずかな黄色度を有し、従つて大きい白色度を有する。エタシ-, ブロバン- およびブタンホスホン酸誘導体の場合、黄色度は 0.16 よりも大きい。

代理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 53 年特許願第 22739 号(特開 昭 53-106751 号, 昭和 53 年 9 月 18 日 発行 公開特許公報 53-1068 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. C l .	識別記号	府内整理番号
C08L 67/02		6911-41
C08G 63/68		6537-41
63/76		6537-41
C08K 5/52	CAB	6681-41
D01F 6/62		6791-41

手 統 补 正 書(自発)

昭和 60 年 2 月 8 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 53 年特許願第 22739 号

2. 発明の名称

線状ホモ-またはコポリエステル組成物、
その製造法、および化学繊維の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 アクゾ・エヌ・ヴェー

4. 代 理 人

住 所 〒100 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号
新丸ビルディング 553 号 電話 (218) 5031 ~ 5032

氏 名 (6181) 弁理士 矢野敏雄

5. 補正により増加する発明数 0

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄



7. 補正の内容

- (1) 明細書第 24 頁下から第 7 行の「メトキシエタン」を「カルボメトキシエタン」と補正する。
- (2) 同第 24 頁下から第 5 行の「メトキシプロパン」を「カルボメトキシプロパン」と補正する。
- (3) 同第 24 頁下から第 3 行の「メトキシタン」を「カルボメトキシタン」と補正する。
- (4) 同第 28 頁下から第 7 行の「0.14 ~ 黄色度を有し、」を「例えばポリエステルのチタニウム含有率 0.5 重量% でわずか 0.14 ~ 0.15 の範囲内にある小さい黄色度を有し、」と補正する。